

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L# ANSWER 82 OF 90 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1972:552889 CAPLUS

DN 77:152889

TI Catalysts for manufacturing polyesters

IN Brooks, Eric Howard; Morris, Arthur

PA Imperial Chemical Industries Ltd.

SO Ger. Offen., 36 pp.

CODEN: GWXXBX

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PI DE 2202476 19720824

PRAI GB 1971-2789 19710120

AB Catalysts for the polycondensation of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (I) [959-26-2], which are easily sepd. from the reaction mixt. and give colorless polyester, were prep'd. by treating activated alumina, silica, zirconium oxide, or MgO with a chloride or alcoholate of Ge, Ti, Zr, Sn, Sb, V, Cr, Nb, Mn, Co, or Ce. The metal forms one or more surface oxygen-metal bonds with the carrier. When prep'd. from a chloride the catalyst is aftertreated with alcs. or HOCH₂CH₂OH to remove Cl. Thus, silica (Manosil, 12-50 m.mu.) was activated at 400-500.deg., treated with gaseous TiCl₄ at 300.deg., treated with EtOH at 100.deg., dried, refluxed with HOCH₂CH₂OH, and dried to give catalyst contg. 1.44% Ti. Catalyst (1.668 parts) and 600 parts I were heated at 280.deg. for 1.5 hr to give colorless polyester. Deep orange-yellow polyester was obtained when the catalyst was replaced by 0.143 part (iso-PrO)₄Ti.

IC C08G

DT Patent

LA German

Copyright 2002 by the American Chemical Society.

51

Int. Cl.:

C 08 g, 17/015

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b5, 17/015

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2202 476

Aktenzeichen: P 22 02 476.6

Anmeldetag: 19. Januar 1972

Offenlegungstag: 24. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 20. Januar 1971

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 2789-71

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Polyesters und Katalysators für das Verfahren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG: Thomsen, D., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Tiedtke, H., Dipl.-Ing.;
Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Brooks, Eric Howard; Morris, Arthur;
Runcorn, Cheshire (Großbritannien)

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
DT-OS 1 902 175
US-PS 3 201 506
BE-PS 646 679

DT 2202476

PATENTANWALTSBÜRO
THOMSEN - TIEDTKE - BOHLING 2202476

TEL. (0811) 53 02 11
53 02 12

TELEX: 5-24 303 topat

P A T E N T A N W Ä L T E

München:

Dipl.-Chem. Dr. D. Thomsen
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
Dipl.-Chem. G. Bühling
Dipl.-Ing. R. Kinne
Dipl.-Chem. Dr. U. Eggers

Frankfurt/M.:

Dipl.-Ing. W. Weinkauff
(Fuchshohl 71)

8 0 0 0 M ü n c h e n 2

Kaiser-Ludwig-Platz 6 19. Januar 1972

Imperial Chemical Industries Limited
London (Großbritannien)

Verfahren zur Herstellung eines Polyesters und Katalysator für
das Verfahren

Die Erfindung betrifft die Herstellung von hochpolymeren Polyestern von aromatischen Dicarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen.

Hochpolymere Polyester von aromatischen Dicarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen sind bekanntlich

209835/1164

brauchbare Thermoplaste, die zu Filmen, Fasern und Formteilen mit einer günstigen Kombination von physikalischen und chemischen Eigenschaften verarbeitbar sind. Als Beispiele für solche Polyester kann man u.a. solche, die aus Terephthalsäure oder 1,2-Di(p-carboxyphenoxy)äthan und Äthylenglykol oder Butandiol-1,4 oder 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan hergestellt wurden, erwähnen. Viele Verfahren zur Herstellung dieser Polyester sind vorgeschlagen worden. Im allgemeinen gehen sie aber über die Bildung des Bisesters der aromatischen Dicarbonsäure mit dem zweiwertigen Alkohol und die Polykondensation dieses Zwischenprodukts zu hochpolymerem Polyester unter Abspaltung des zweiwertigen Alkohols durch Erhitzen der Schmelze unter verringertem Druck. Der Bisester lässt sich durch Umsetzung eines Dialkylesters einer aromatischen Dicarbonsäure mit einem zweiwertigen Alkohol (allgemein als Umesterung bekannt) herstellen. Es ist auch möglich, den Bisester durch direkte Veresterung der Dicarbonsäure mit dem zweiwertigen Alkohol zu bilden.

Damit die sehr wünschenswerten charakteristischen Eigenschaften der hochpolymeren Polyester von zweiwertigen Alkoholen und aromatischen Dicarbonsäuren nicht geändert, geschwächt oder verloren

werden, wird gewöhnlich bevorzugt, dass das polykondensierbare Material im wesentlichen aus lediglich einem oder mehreren Bisestern aromatischer Dicarbonsäuren mit zweiwertigen Alkoholen besteht. Das Vorhandensein einer kleinen Menge eines anderen polykondensierbaren Material kann jedoch in Kauf genommen werden, wenn man z.B. die Anfärbbarkeit verbessern will. So können z.B. bis zu etwa 5 Mol% des zweiwertigen Alkoholteils des bzw. der Bisester durch mindestens eine weitere polykondensierbare Dihydroxylverbindung und/oder bis zu etwa 5 Mol% des aromatischen Dicarbonsäureteils durch mindestens eine weitere Dicarbonsäure ersetzt werden. Bis zu etwa 5 Mol% des polykondensierbaren Gemisches können auch aus anderen mono- oder polyfunktionellen Stoffen, z.B. einwertigen Alkoholen und/oder ihren Estern mit den Dicarbonsäuren, Aminen und/oder Diaminen und/oder ihren Amiden mit den Dicarbonsäuren, Aminoalkoholen und/oder ihren Kondensationsprodukten mit den Dicarbonsäuren, und/oder Aminosäuren, Hydroxylsäuren, Lactamen und/oder Lactonen und/oder ihren Kondensationsprodukten mit den Dicarbonsäuren und/oder mit den zweiwertigen Alkoholen, bestehen. Jedoch wird es im allgemeinen bevorzugt, dass mindestens 85 Mol%, vorzugsweise mindestens 95 Mol% des polykondensierbaren Gemisches

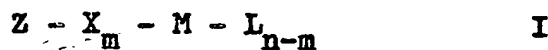
aus einem oder mehreren Bisestern der aromatischen Dicarbonsäuren mit zweiwertigen Alkoholen bestehen.

In der Regel werden diese Verfahren, insbesondere die Polykondensation, unter Verwendung verschiedenartiger Metallverbindungen katalysiert.

Es wurde nun gefunden, dass es vorteilhaft ist, wenn das Metall an ein inertes Substrat gebunden wird. Als Vorteile sind die Änderung der katalytischen Eigenschaften des Metalls sowie die verbesserte Qualität des Produkts beispielsweise zu nennen. So ergeben die üblicherweise sehr aktiven Katalysatoren auf Basis von Titan doch oft gelbliche Produkte. Bei der Verwendung von Titanverbindungen im erfindungsgemässen Verfahren wird ein weniger gefärbtes Produkt erhalten. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Katalysatoren besteht darin, dass sie in den Reaktionsteilnehmern der Polykondensation unlöslich sind und bei grosser Teilchengrösse als feste Katalysatorschicht betrieben werden können, die von den Reaktionsteilnehmern und Produkten durchströmt wird.

Die Katalysatoren für das erfindungsgemässe Verfahren gelten als gekennzeichnet durch

Strukturen der Formel I



worin Z die Oberfläche eines als Substrat dienenden anorganischen Materials bedeutet,

M ein Metallatom mit der Wertigkeit n jedoch kein Titanatom darstellt,

X eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Gruppe, insbesondere -O- darstellt,

m eine ganze Zahl von 1 bis n-1 darstellt und

L andere Ligande darstellt, die die verbleibenden Wertigkeitsbedürfnisse des Metallatoms M erfüllen.

Das als Substrat dienende anorganische Material ist im wesentlichen inert ausser einer zur Bindung der katalytischen Gattung notwendigen Oberflächenaktivität.

Als Beispiele für geeignete Materialien kann man Kieselerde, Tonerde, Magnesia, Aluminiumsilikate, Borphosphat, Zirkonerde, Mischungen dieser sowie verwandte Stoffe erwähnen.

M ist vorzugsweise ein Metall der Gruppen IIA bis VIII oder der Gruppen IIB bis VB. Im Sinne der

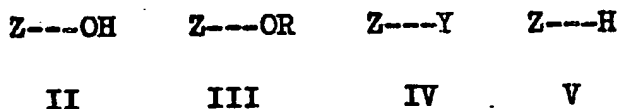
vorliegenden Erfindung wird Germanium als Metall betrachtet. Magnesium, Calcium, Germanium, Zinn, Antimon, Zink, Cadmium, Titan, Zirkon, Vanadium, Niobium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Cer und Lanthan haben sich all als wirksame Trägerkatalysatoren für dieses Verfahren bewährt. Metalle, die sonst gefärbte Polymerisate ergeben, wenn sie nicht auf einem Trägerstoff gebunden sind, führen oft zu farblosen Polymerisaten, wenn sie als Trägerkatalysatoren ausgebildet sind und diese Trägerkatalysatoren aus der Polymerisationschmelze abgefiltert werden.

Die bevorzugten Ligande L sind Hydroxyl-, Oxyhydrocarbyl-, Hydrocarbylligande, mit Hydroxylgruppen substituierte Derivate der Oxyhydrocarbyl- und Hydrocarbylligande, sowie Halogenidligande. Von diesen sind Halogenidgruppen ungünstig, wenn das Verfahren in einem Autoklaven aus Metall stattfinden soll, da Korrosionsprobleme auftreten können.

Bei Verwendung von Glasapparaten sind Halogenidligande jedoch ohne weiteres zulässig. Unvermeidlich setzen sich die Hydrocarbylligande während der Polykondensation in Oxyhydrocarbylligande oder deren mit Hydroxylgruppen substituierte Derivate um. Sie können mit Alkoholen zur Erzielung dieser Umwandlung vor Beginn der Polykondensation

umgesetzt werden. Halogenidligande können auf gleiche Weise ausgetauscht werden. Hierzu bevorzugte Alkohole sind niedrigere Alkanmono- oder -diol, wie z.B. Methanol, Äthanol und Äthylenglykol.

Die Katalysatoren für das erfindungsgemässe Verfahren können über verschiedene Reaktionen hergestellt werden, wobei typische Ausgangsstoffe die folgenden Strukturen aufweisen:



worin Z wieder die Oberfläche des Trägermaterials darstellt,

R eine Hydrocarbylgruppe, insbesondere eine Alkylgruppe bedeutet, und

Y ein Halogenatom darstellt.

Diese Ausgangsstoffe besitzen eine Mehrzahl von nur an die Oberfläche gebundenen Reaktivgruppen. Solche Stoffe können mit z.B. einem Übergangsmetall-Hydrocarbylkomplex reagieren, wobei der grösste Teil des Trägermaterials jedoch chemisch inert ist und nur als Träger dient. Das Trägermaterial wird vor Gebrauch zweckmässig durch Erhitzen auf 200 bis 700°C aktiviert.

Bei einer ersten Reaktion zur Herstellung geeigneter Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren wird der Ausgangsstoff II in Berührung mit einer hydrolysierbaren Verbindung des betreffenden Metalls M gebracht. Ist die Metallverbindung unbeständig in Gegenwart von Wasser, so kann sie normalerweise mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Trägermaterials reagieren. Metallverbindungen mit Halogenid-, Oxyhydrocarbyl- oder metallorganischen Liganden sind im allgemeinen geeignet, wobei die letztgenannten eine oder mehrere Metall-Kohlenstoffbindungen der π - oder σ -Art oder einer Zwischenart aufweisen.

Als Beispiele für geeignete Metallhalogenide kann man Titan-, Zirkon- oder Hafniumtetrachlorid oder -tetrabromid, Vanadiumtetrachlorid oder -oxychlorid, Zinn(II)- oder Zinn(IV)-chlorid oder -bromid, Antimontrichlorid und Germaniumtetrachlorid oder -bromid erwähnen.

Als Beispiele für geeignete Metalloxyhydrocarbylverbindungen kann man Germanium-, Titan-, Zirkon- oder Hafniumalkoholate, z.B. die Isopropylate und Glykolate, erwähnen.

Als Beispiele für geeignete metallorganische Verbindungen kann man Tetra(π -allyl)titan, -zirkon

oder -hafnium, Tetra(π -methallyl)titan oder -zirkon, Tetra(benzyl)zirkon oder -titan, Tetra-1-(methylen-1-naphthyl)-zirkon oder -titan, Tetra-(trimethylsilylmethylen)zirkon, Di(cyclopentadienyl)mangan, Di(alkyl)-zink und Trialkyle des Aluminiums erwähnen.

Metallverbindungen mit Mischliganden der o.a. Art können auch verwendet werden, z.B. Tri(π -allyl)-zirkon oder -titanchlorid, -bromid oder -jodid und die entsprechenden π -Methallyl- oder Benzylverbindungen.

Es ist nicht unbedingt erforderlich, dass man bei der Herstellung des Katalysators von dem bereits bestehenden Trägermaterial ausgeht, da dieses auch nach der Einführung des Metalls gebildet werden kann. Beispielsweise kann ein Trialkoxysilan, das über die vierte Bindung mit dem Metallatom verbunden ist, hydrolysiert werden, so dass ein kieselensäureähnliches Material mit einem hohen Metallgehalt entsteht.

Eine Reaktion erfolgt mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen des Trägermaterials unter Bildung von einer bzw. mehreren Bindungen X. Bei allen der oben erwähnten Verbindungen stellt X den Rest -O- dar. Die Mengen des Trägermaterials und der Metallverbindung sollen so aufeinander abgestimmt sein,

dass die meisten Hydroxylgruppen umgesetzt werden, wobei jedes Metallatom mit dem Trägermaterial über 1 bis $n-1$ Bindungen der Art $-O-$ verbunden wird. Die Anzahl der Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Trägermaterials kann dadurch bestimmt werden, dass das Material mit Methylmagnesiumbromid behandelt und das Volumen des freigegebenen Methans gemessen wird. Wenn die Metallverbindung farbig ist, so ist es auch möglich, eine Lösung dieser Verbindung zu einer Suspension des Trägermaterials so lange zuzugeben, bis man sieht, dass die Farbe der Metallverbindung ständig in der Lösung bleibt. Dieses zeigt an, dass keine Metallverbindung mehr mit dem Trägermaterial reagiert.

Bei Verwendung einer metallorganischen Verbindung wird diese Lösungsmethode für eine gute Kontrolle der Reaktion bevorzugt. Zweckmässig verwendet man niedrige Temperaturen (unter 0°C), um eine vorzeitige Zersetzung der metallorganischen Verbindung zu vermeiden. Zweckmässig befreit man das Trägermaterial auch von adsorbiertem Wasser, z.B. durch Erwärmung, so dass nur die oberflächlichen Hydroxylgruppen verbleiben. Bei Verwendung metallorganischer Verbindungen sollen das Lösungsmittel und das Suspensionsmedium wasserfrei sein.

Einige Metallverbindungen können (mit der Hydroxylgruppe des Trägermaterials) in der Dampfphase umgesetzt werden. Diese Möglichkeit lässt sich zweckmässig dadurch verwirklichen, dass der Dampf zusammen mit einem inerten Gas, wie z.B. Stickstoff, über das erhitzte Trägermaterial geleitet wird. Diese Methode eignet sich für einige Übergangsmetallhalogenide, z.B. Titanhalogenide, als auch für Germaniumtetrachlorid.

Eine weitere zweckmässige Methode besteht darin, dass eine Aufschlammung der Metallverbindung in Äthylenglykol in Berührung mit dem erhitzten Trägermaterial, z.B. Kieselerde oder Tonerde, gebracht wird.

In analoger Weise können Katalysatoren aus Ausgangsstoffen der Strukturen III und IV hergestellt werden, die selbst aus Ausgangsstoffen der Formel II durch Umsetzung mit anderen Alkoholen (auch Diolen) oder mit Halogen erhalten werden können. Stoffe der Formel V können durch Pyrolyse eines Stoffes III und anschließende Berührung mit z.B. Germaniumtetrachlorid unter Bildung einer Einfachbindung zum Germaniumatom hergestellt werden.

Bevor die in der beschriebenen Weise hergestellten katalytischen Massen als Katalysator im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, können sie mit Alkoholen oder Wasser weiter umgesetzt werden, um alle Ligande L in Oxyhydrocarbyl- oder Hydroxyligande umzuwandeln. Eine solche Massnahme ist besonders bei Vorhandensein von Halogenatomen günstig, die sonst eine Korrosion von Autoklaven aus Metall verursachen würden. Die so hergestellten Katalysatoren haben die Struktur $Z - O_m - M - (OR)_n - m$ (VI) worin Z, m und n die angegebenen Bedeutungen haben und R ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe oder deren hydroxylsubstituiertes Derivat mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

Als Beispiele für geeignete Alkohole kann man Methanol, Äthanol oder Isopropanol erwähnen.

Anstelle von oder zusätzlich zu dieser Behandlung mit den obigen einwertigen Alkoholen können zweiwertige Alkohole, insbesondere Äthylenglykol, verwendet werden.

Gemäss der Erfindung können diese Katalysatoren für die Herstellung von Polymerisaten aus polykondensierbaren Gemischen eingesetzt werden, die

hauptsächlich oder gänzlich aus Bisestern von aromatischen Dicarbonsäuren mit zweiwertigen Alkoholen bestehen.

Die Erfindung lässt sich mit besonderem Vorteil auf die Herstellung von Polyestern, bei denen die Dicarbonsäure mindestens zu 80 Mol% aus Terephthalsäure besteht, anwenden. Andere aromatische Säuren können aber auch verwendet werden. Als Beispiele für weitere aromatische Dicarbonsäuren kann man Isophthalsäure und zweikernige Dicarbonsäuren, z.B. solche der Formel VII



erwähnen, worin A eine Einfachbindung oder ein zweiwertiges Atom oder eine von Zerewitinoff-Wasserstoffatomen freie Gruppe, z.B. $-\text{O}-$, CR^1R^2 , $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{N}(\text{Hydrocarbyl})-$ und $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$, darstellt, wobei R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten oder zusammen eine zweiwertige Hydrocarbylgruppe, wie z.B. bei $-(\text{CH}_2)_5-$ bilden und n eine positive ganze Zahl von mindestens 2 darstellt. Gegebenenfalls können ein oder mehrere der an den Kohlenstoffatomen

2202476

des Kerns bzw. der Kerne dieser ein- oder zweikernigen Säuren gebundenen Wasserstoffatome durch andere einwertige Atome oder Gruppen, die im Reaktionsgemisch inert sind, z.B. Halogenatome, Nitrogruppen, Hydrocarbylgruppen, z.B. Alkylgruppen, und Hydrocarbyloxygruppen, z.B. Alkoxygruppen, ersetzt werden.

Als Beispiele für zweiwertige Alkohole, die verwendet werden können, kann man α, ω -Polymethylenglykole insbesondere mit der Struktur $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$, worin x 2 bis 10 bedeutet, verzweigte aliphatische Dirole, z.B. 3,3,5-Trimethylhexan-diol-(1,6) und Neopentylglykol, und alicyclische Dirole, z.B. 1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan und 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutandiol-(1,3), erwähnen. Bevorzugt werden Butandiol-(1,4) und insbesondere Äthylenglykol.

Es ist ein Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass die Katalysatormasse im wesentlichen unlöslich im Monomeren sowie im Polymerisat ist. So kann der Katalysator aus der Polymerisatschmelze vor der Weiterbehandlung abgefiltert werden. Zweckmässig ist es auch, wenn der Katalysator zu Teilchen oder Körnchen in der Grössenordnung von 0,5 bis 50 mm Durchmesser gepresst und in dieser Form zur Erleichterung dessen Entfernung verwendet wird. Ein solcher feinteiliger Katalysator kann als feste

209835/1164

Katalysatorschicht eingesetzt werden, wobei die polymerbildenden Stoffe durch diese Schicht einmal oder mehrmals in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren geleitet werden. Hierzu ist Tonerde besonders gut geeignet, da sie zu abriebfesten Teilchen verarbeitet werden kann.

Die verwendete Katalysatormenge, berechnet als Gewichtsprozent Metall bezogen auf das Gesamtgewicht des Dimethylesters der Terephthalsäure, das im Verfahren behandelt wird, bzw. des entsprechenden Esters bei Verwendung anderer Säuren, kann im Bereich von 0,0001 bis 10%, vorzugsweise 0,005 bis 2%, liegen.

Bei Verwendung der Katalysatoren in diesen Konzentrationen können rasche Umsetzungen erzielt werden. Ausserdem hat man bei Verwendung vieler Katalysatoren nach der Erfindung beobachtet, dass die Klarheit der Polymerisatschmelze besser ist als die der hochmolekularen Polyester, die nach vielen Verfahren unter Anwendung üblicher Katalysatorsysteme auf Basis von z.B. Metallacetaten und Metalloxyden ohne Stabilisierungsmittel erhalten werden. Man kann auch grössere Mengen Katalysator verwenden.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass Titanverbindungen verwendet werden können. Man kann zwar auch einfache Titanverbindungen einsetzen, doch ist die Verfärbung der Produkte dabei zu gross. Mit den Trägerkatalysatoren nach der Erfindung wird jedoch eine wesentliche Verbesserung der Farbe bei gleichbleibender hoher Katalysatoraktivität erreicht.

Für die Herstellung des Bis-glykolesters bzw. des Oligomers sowie für die nachträgliche Polykondensation können die üblichen Reaktionsbedingungen verwendet werden. Weitere Zusatzstoffe, z.B. Stoffe zur Mattierung, Stabilisierung, Pigmentierung und/oder andersartigen Modifizierung des erhaltenen hochmolekularen Polyesters, können vor, während oder nach der betreffenden Umsetzung zugegeben werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, wobei alle Teile auf das Gewicht bezogen sind.

Beispiel 1

a) Herstellung des Katalysators

Y-Tonerde mit einer Teilchengrösse von 17 bis 25 Millimikron (20 Teile) wurde 2 Stunden unter

Stickstoff auf 500°C erhitzt. Sie wurde dann unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt, 5 Minuten unter Vakuum gehalten und dann unter Stickstoff wieder auf Atmosphärendruck gebracht.

Das Trägermaterial aus Tonerde wurde dann in Toluol (100 Teilen) suspendiert und mit einer Lösung von Tetra(benzyl)zirkon (3 Teilen) in einem Gemisch aus Toluol (30 Teilen) und Dekalin (120 Teilen) versetzt.

Nach Absetzen des Feststoffs wurde die Flüssigkeit mit einer Spritze abgezogen, worauf der bräunliche, zirkonhaltige rohe Trägerkatalysator unter Vakuum getrocknet wurde.

Das trockene Material wurde dann unter Rühren mit sauerstofffreiem Äthylenglykol (200 Teilen) behandelt.

b) Polykondensation

1 500 Teile eines durch direkte Veresterung hergestellten Bis(äthylenglykol)esters der Terephthalsäure (Direktveresterungsmonomer) wurden in einen mit Glas ausgekleideten Autoklaven eingebracht. Der Autoklav wurde dann erhitzt, um den Inhalt aufzuschmelzen. Phenyl(methyl)phosphinsäure (2 Teile) wurde hinzugegeben, und das Gemisch wurde mit der

in der beschriebenen Weise dargestellten Aufschlammung des Katalysators in Glykol versetzt. Die Polykondensation wurde dann bei 80°C und 0,1 bis 0,3 Torr während 3 Stunden durchgeführt.

Beispiel 2

a) Herstellung des Katalysators

Kieselerde (MANOSIL mit einer Teilchengrösse von 12 bis 50 Millimikron) (27 Teile) wurde in einem Ofen bei 400 bis 500°C 3 bis 5 Stunden lang in einem Stickstoffstrom calciniert. Über den aktiven Trägerstoff wurde Titan-tetrachlorid als Dampf in einem Stickstoffstrom bei 300°C während 2,5 Stunden und dann Stickstoff allein während 48 Stunden unter Abkühlung auf Raumtemperatur geleitet.

Der Trägerkatalysator wurde unter Stickstoff mit 100 ml absolutem Äthanol zur Hydrolyse der an der Oberfläche befindlichen Halogenatome behandelt, worauf der so erhaltene alkylierte Trägerkatalysator bei 100°C unter Vakuum getrocknet wurde.

Ein Teil (22 Teile) des Katalysators wurde 3 Stunden mit Äthylenglykol (100 Teilen) unter Rückfluss und Rühren erhitzt und dann abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 100°C unter Vakuum getrocknet. Der Katalysator enthält 1,44% Ti.

b) Polykondensation

Ein Autoklav aus rostfreiem Stahl wurde für die Polykondensation vorbereitet.

Direktveresterungsmonomer (600 Teile) und dann 1,668 Teile des Katalysators gemäss 2a wurden in den Autoklaven eingebracht. Die Titanmenge wurde als 0,005 Gew% metallisches Titan bezogen auf das Dimethylterephthalat berechnet.

Der geschlossene Autoklav wurde auf 0,1 bis 0,3 Torr evakuiert und 1,5 Stunden auf 280°C erhitzt. Nach dem Abkühlen hatte das farblose Produkt eine Grenzviscosität von 0,77.

c) Zum Vergleich dieses Trägerkatalysators mit einem nicht von einem Trägermaterial getragenen Katalysator wurde die Verfahrensweise gemäss Beispiel 2b unter Anwendung von Titanetraaisopropylat (0,143 Teilen = 0,005 Gew% Ti bezogen auf Dimethylterephthalat) wiederholt. Das erhaltene Produkt hatte eine tiefe orangengelbe Farbe.

d) Zum Vergleich wurden 1,668 Teile aktivierte Kiesel-erde (MANOSIL) als Polykondensationskatalysator verwendet. Nach 1,5 Stunden in einem Gefäss aus

rostfreiem Stahl ergab sich jedoch kein Polymerisat.

Beispiel 3

a) Herstellung des Katalysators

Kieselerde (AEROSIL mit einer Teilchengrösse von 15 bis 20 Millimikron) (30 Teile) wurde zur Trocknung 2,5 Stunden in einem trockenen Stickstoffstrom auf 300°C erhitzt.

Die restlichen, an der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen wurden dadurch methyliert, dass von einem Stickstoffstrom mitgerissener Methanol- dampf 1,5 Stunden über die Kieselerde bei 390°C geleitet wurde. Überschüssiges Methanol wurde 1 Stunde mit einem trockenen Stickstoffstrom ausgespült.

Der Ofen wurde dann auf 750°C gebracht, und die Kieselerde wurde 70 Stunden bei dieser Temperatur unter einem Vakuum von 10^{-2} Torr gehalten. Auf der Oberfläche der Kieselerde verblieben >Si-H -Gruppen und einige >Si-OH -Gruppen.

Die so vorbereitete Kieselerde wurde auf 307°C erhitzt und mit von Stickstoff mitgerissenem Germaniumtetrachloriddampf während 2 Stunden behandelt. Überschüssiges Germaniumchlorid wurde

mit Stickstoff ausgespült.

Das restliche Chlor wurde durch Alkoholyse der Kiesel-
erde mit absolutem Äthanol (2 x 200 Teilen)
entfernt, wobei auf dem Germanium Äthylatgruppen
anstelle Chloratome entstanden.

Nach dem Filtern wurde die Kieselerde getrocknet.
Sie enthielt 0,58% Ge.

b) Polykondensation

Die Polykondensation von 600 Teilen Direktvereste-
rungsmonomer (NaOH-Katalysator) wurde bei 280°C
ohne Stabilisierungsmittel durchgeführt, wobei
als Katalysator 11,5 Teile des germaniumhaltigen
Trägerkatalysators (d.h. 0,067 Teile Ge) ver-
wendet werden. Nach 1,5 Stunden wurde ein Poly-
merisat mit einer Grenzviscosität von 0,64 und
einer schwachen ledergelben Farbe (wegen Kataly-
satorkörnchen, die aus der Schmelze abgefiltert
werden konnten) erhalten.

Beispiel 4

a) Herstellung des Katalysators

Sortierte ^{Kiesel}erde (30 Teile) mit einer Teilchen-
grösse von 295 bis 500 μ wurde zur Abtreibung
adsorbierten Wassers 2 Stunden bei 300°C in einem

Stickstoffstrom erhitzt. Die restlichen, an der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen wurde dadurch methyliert, dass von einem Stickstoffstrom mitgerissener Methanoldampf 1,5 Stunden über die Kieselerde bei 300°C geleitet wurde. Die methylierte Tonerde wurde dann 72 Stunden auf 700°C gehalten, wobei Si-H-Gruppen und einige Si-OH-Gruppen an der Oberfläche verblieben

Die so vorbereitete Kieselerde wurde auf 300°C erhitzt und 1,5 Stunden mit Germaniumtetrachlorid-dampf unter Anwendung von Stickstoff als Trägergas behandelt. Das überschüssige GeCl_4 wurde mit Stickstoff ausgespült. Das restliche Chlor wurde dadurch entfernt, dass die Kieselerde 2 Stunden mit Äthylglykol unter Rückfluss erhitzt wurde, wobei auf dem Germanium Glykolatgruppen anstelle Chlor entstanden.

Nach dem Filtern wurde die Kieselerde getrocknet. Sie enthielt 2,05% Ge.

b) Polykondensation

Die Polykondensation des Direktveresterungsmonomers (600 Teile) wurde bei 280°C ohne Stabilisierungsmittel durchgeführt, wobei als Katalysator 3,27 Teile des 2,05% Germanium enthaltenden Träger-

katalysators (d.h. 0,067 Teile Ge) verwendet wurden. Nach 1,5 Stunden erhielt man ein Polymerisat mit einer Grenzviscosität von 0,7 und einer guten Farbe. Das Polymerisat enthielt aber schwarze Katalysatorkörnchen. Diese konnten vom geschmolzenen Polyester bei 280°C mit einem Glassinter mit Porosität 1 abgefiltert werden. Somit erhielt man ein Polymerisat mit einer guten Farbe, das restlos vom Germanium befreit war und eine Grenzviscosität von 0,68 aufwies.

Beispiel 5

a) Herstellung des Katalysators

MANOSIL (Teilchengrösse 15 bis 20 Millimikron) (20 Teile) wurde durch Erhitzen auf 300°C während 1,5 Stunden in einem Stickstoffstrom getrocknet. Nach Erhitzen auf 700°C für weitere 1,5 Stunden wurde das Pulver schnell in Germaniumtetrachlorid abgeschreckt. Nach Abpumpen des überschüssigen GeCl_4 bei Raumtemperatur wurde der Feststoff 2 Stunden mit Äthylenglykol (250 Teilen) unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde nach Abfiltern des überschüssigen Äthylenglykols getrocknet. Er enthielt 13,3% Germanium.

b) Polykondensation

Die Polykondensation wurde ausgehend von 600

Teilen Direktveresterungsmonomer ohne Stabilisierungsmittel unter Anwendung von 0,125 Teilen des obigen Katalysators durchgeführt. Die Umsetzung wurde bei 280°C während 1,5 Stunden in einem Autoklaven aus Stahl durchgeführt. Man erhielt Polyäthylenterephthalat mit einer Grenzviscosität von 0,75 und einer sehr guten Farbe.

Beispiel 6

a) Herstellung des Katalysators

26 Teile MANOSIL (Teilchengrösse 15 bis 20 μ) wurden 2 Stunden unter Vakuum auf 300°C erhitzt.

84,8 Teile einer Toluollösung von Titan-tetrachlorid (mit 1,523 Teilen Titan-tetrachlorid) wurden in einen Rundkolben aus Glas, der mit Stickstoff gut durchspült wurde, eingebracht. Die Lösung wurde dann mit 50 Teilen wasserfreiem, sauerstofffreiem Toluol verdünnt.

Die aktivierte Kieselerde wurde unter Stickstoff in die Titan-tetrachloridlösung eingegossen. Das Gemisch wurde gerührt und dann über Nacht mit Stickstoff durchspült. Dann wurden 100 Teile sauerstofffreies Äthanol dem Trägerkatalysator beige-mischt, worauf das Gemisch 3 Stunden gerührt wurde. Der Katalysator wurde dann abgefiltert und

mit Toluol gewaschen, getrocknet und alsdann 1 Stunde mit destilliertem Wasser unter Rückfluss erhitzt. Man liess das Gemisch über Nacht stehen, filterte dann das Produkt ab, wusch es mit destilliertem Wasser und trocknete es unter Vakuum bei 140°C 4 Stunden lang.

Der Katalysator enthielt 1,93% Titan.

b) Polykondensation

Direktveresterungsmonomer (600 Teile) wurde mit 1,245 Teilen des obigen Katalysators (entsprechend 0,0050% Ti bezogen auf Dimethylterephthalat) polykondensiert, und zwar in einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl. Man erhielt einen faserbildenden Polyester mit einer Grenzviscosität von 0,72 nach 1,5 Stunden bei 280°C und 0,1 bis 0,3 Torr.

Beispiel 7

a) Herstellung des Katalysators

10 Teile Tonerde als 1/8" Tabletten wurden 1,5 Stunden auf 500°C in einem Stickstoffstrom erhitzt. Dampfförmiges Titanetetrachlorid wurde 2 Stunden über die Tabletten bei 300°C geleitet, worauf die

Tabletten über Nacht mit Stickstoff durchspült wurden, während die Temperatur auf 25°C herabfiel. Dann wurden die Tabletten 2 Stunden mit 200 Teilen sauerstofffreiem Äthanol unter Rückfluss und Stickstoff erhitzt, worauf die Flüssigkeit abgegossen und der Vorgang wiederholt wurde. Schliesslich wurden die Tabletten 2 Stunden mit 200 Teilen destilliertem Wasser unter Rückfluss erhitzt, abgefiltert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 140°C unter Vakuum getrocknet. Der Katalysator enthielt 0,87% Titan.

b) Polykondensation

1 Teil der Tabletten wurde 2,5 Stunden mit 50 Teilen Äthylenglykol unter Rückfluss und Stickstoff erhitzt, worauf das Glykol abgegossen wurde und die "nassen" Tabletten als Polykondensationskatalysator eingesetzt wurden. In Apparaten aus Glas erzielte man einen Polyester guter Qualität, wobei die Tabletten mit Leichtigkeit vom Polyester abgefiltert werden konnten.

Beispiele 8 bis 28

a) Herstellung des Katalysators

Dieses Verfahren wird in drei Teilen beschrieben:

1. Aktivierung des Trägermaterials;
2. Umsetzung mit der Metallgattung;
3. Nachbehandlung des Katalysators.

1. Aktivierung des Trägermaterials

- 1.a) Kieselerde (MANOSIL Sorte VN3 mit einer Teilchengrösse von 15 bis 20 μ) wurde 2 Stunden bei 0,1 Torr auf 200°C unter Stickstoff erhitzt und anschliessend unter Stickstoff abgekühlt. Das aktivierte Material wurde dann unter Stickstoff aufbewahrt.
- 1.b) Kieselerde (Teilchengrösse 295 bis 500 μ) wurde unter Stickstoff bei 1 Atmosphäre 3 Stunden auf 400°C erhitzt. Das Produkt wurde unter Stickstoff abgekühlt oder in situ in der folgenden Stufe des Verfahrens verwendet.
- 1.c) Pulverförmiges Aluminiumoxyd wurde 2 Stunden unter Stickstoff auf 500°C erhitzt und dann unter Stickstoff abgekühlt.
- 1.d) Pulverförmiges Zirkonoxyd wurde wie beim Aluminiumoxyd jedoch bei 300°C behandelt.
- 1.e) Tonerde-Tabletten (3,2 mm Typ 000-3P, hergestellt von Ketjens in Amsterdam) wurden

gemäss 1.c) zubereitet.

- 1.f) Pulverförmiges Magnesiumoxyd wurde wie beim Aluminiumoxyd jedoch bei 300°C behandelt.

2. Umsetzung mit Metallverbindungen

2.a) Dampfphase-Umsetzung

Flüchtige Metallverbindungen, z.B. Titan-tetrachlorid, können folgendermassen mit dem hydroxylgruppenhaltigen Trägermaterial umgesetzt werden. Das flüchtige, flüssige Metallhalogenid wird von Stickstoff durchströmt, wobei der mitgerissene Dampf über das Trägermaterial, das auf die in der Tabelle angegebene Temperatur erhitzt wurde, während 2 bis 3 Stunden geleitet wird. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff wird das Produkt in der weiter unten beschriebenen Weise mit Lösungsmittel behandelt.

2.b) Umsetzung in der flüssigen Phase

Das aktivierte Trägermaterial wurde mit wasser- und sauerstofffreiem Lösungsmittel bedeckt und dann nach einer der folgenden zwei Methoden behandelt:

- I) Bei Verwendung eines Metallalkenyls oder -aryls, z.B. Titan-tetrabenzyl, wurde das

Trägermaterial auf -30°C abgekühlt und dann mit der metallorganischen Verbindung behandelt. Eine Lösung des metallorganischen Komplexes wurde je nach der Anzahl von funktionellen $-\text{OH}$ -Gruppen am Trägermaterial hinzugegeben, bis ein Überschuss vorhanden war. Dann wurde das Gemisch 15 Minuten gerührt, worauf die obenstehende Flüssigkeit abgezogen wurde.

II) Bei Verwendung eines Metallhalogenids wurde dieses im betreffenden sauerstofffreien Lösungsmittel, z.B. Toluol, gelöst und dann 2 bis 3 Stunden mit dem Trägermaterial unter Rückfluss und Stickstoff erhitzt.

2.c) Tauchverfahren

Das Trägermaterial wurde in der angegebenen Weise aktiviert und auf 300 bis 700°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde es dann schnell in eine Lösung des Metallhalogenids oder -alkoholats unter Stickstoff eingegeben, wobei diese Lösung Raumtemperatur hatte. Die überschüssige Metallverbindung wurde durch Waschen oder Vakuumfiltration entfernt.

3. Nachbehandlung des Katalysators

Nach der Umsetzung mit der Metallverbindung wurde der Trägerkatalysator mit einem inerten Lösungsmittel gewaschen, um etwa nicht umgesetzte Metallverbindung zu entfernen. Der Trägerkatalysator wurde dann mit einem hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel bei Rückflusstemperatur 2 bis 3 Stunden lang unter Stickstoff behandelt. In einigen Beispielen wurden mehrere Lösungsmittel nacheinander verwandt.

Die angewandten Symbole haben die folgenden Bedeutungen:

- W Wasser
- AG Äthylenglykol
- X Äthanol

Der Katalysator wurde dann bei 200°C getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

B) Polykondensation (P-K)

Die Polykondensation des Bis(äthylenglykol)esters der Terephthalsäure (500 Teile) wurde in einem mit Glas ausgekleideten Autoklaven mit Rührer, Heizung und Entlüftungsöffnungen durchgeführt. Der durch Direktveresterung der Terephthalsäure hergestellte Ester wurde in den Autoklaven eingebracht und erhitzt. Die Polykondensation wurde

bei 285°C und 0,5 Torr während 1 bis 2 Stunden durchgeführt. In einigen Versuchen wurde 0,5 Gew% Titandioxyd als Mattierungsmittel zugesetzt.

Das erhaltene Polymer wurde gesammelt und katalysatorfrei gefiltert. Die Grenzviscosität (G-V) wurde jeweils in 1 gew%-iger Lösung in redestilliertem o-Chlorphenol bei 25°C bestimmt.

Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Bspl. Trägermaterial und Aktivie- rungsmethode	Metallverbin- dung und Um- setzung	Nachbehand- lung des Katalysators	Gew% Metall im Katalysator	Katalysator- menge (Teile)	P-K- Zeit (min)	G-V
8	1.a TiCl_4 2.a bei 300°C	X XG	1,44	2,8	80	0,65
9	1.b TiCl_4 2.a bei 400°C	X XG X	0,34	3,8	90	0,60
10	1.b $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 2.c bei 700°C	XG	0,67	10,0	90	0,63
11	1.b TiCl_4 2.b.II	X XG W	1,93	1,25	90	0,71
12	1.c $\text{Ti}(\text{p-methyl-benzyl})_4$ 2.b.I	XG X	0,66	1,0	90	0,77
13	1.c GeCl_4 2.c bei 400°C	XG	5,84	1,15	90	0,65
14	1.c SnCl_4 2.b.II	W	7,16	1,06	90	0,71
15	1.c SbCl_3 2.b.II	W	11,99	2,00	90	0,61
16	1.d $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 2.c bei 300°C	XG	0,06	3,00	90	0,57
17	1.f TiCl_4 2.b.II	XG	2,27	1,4	90	0,62

2202476

- 32 -

18	1.f	VCl ₄	2.b.II	X	AG	W	1,25	2,9	90	0,60
19	1.e	MgCl ₂	2.b.II	W			0,75	1,0	180	0,45
20	1.e	ZnCl ₂	2.b.II	W	AG		1,05	1,0	180	0,43
21	1.e	Zr(allyl) ₄ 2.b.I		X			1,60	1,0	180	0,48
22	1.e	VOCl ₃	2.c bei 400°C	X	AG		1,18	1,0	180	0,46
23	1.e	Nb(allyl) ₄ 2.b.II		X	AG	W	0,65	1,0	180	0,45
24	1.e	CrCl ₃	2.b.II	W	AG		1,10	1,0	180	0,53
25	1.e	MnCl ₂	2.b.II	W			0,63	1,0	180	0,52
26	1.e	CoCl ₂	2.b.II	X	AG	W	0,63	1,0	180	0,46
27	1.e	Ni(allyl) ₂ 2.b.I		AG	W		0,27	1,0	180	0,47
28	1.e	CeCl ₃	2.b.II	W	AG		0,04	1,0	180	0,38

209835/1164

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Herstellung eines Polyesters, nach dem ein polykondensierbares Material, das zu mindestens 85 Gew% aus einem Bisester einer aromatischen Dicarbonsäure mit einem zweiwertigen Alkohol besteht, unter für eine Polykondensation geeigneten Bedingungen erhitzt wird, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators der Struktur I



worin Z die Oberfläche eines anorganischen Trägermaterials ausser Titandioxyd darstellt;

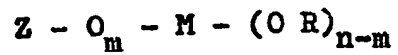
M ein Metall mit der Wertigkeit n bedeutet;

X eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Gruppe darstellt;

m eine ganze Zahl von 1 bis n-1 darstellt und

L weitere Ligande, die die verbleibenden Wertigkeitsbedürfnisse des Metalls M sättigen.

2. Katalysator für die Polykondensation nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Struktur



worin Z die Oberfläche eines anorganischen Trägermaterials ausser Titandioxyd darstellt;

M ein Metall der Wertigkeit n bedeutet;

R ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe oder der/^{en}hydroxylsubstituiertes Derivat mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und

n eine ganze Zahl von 1 bis n-1 darstellt.

(

)

209835/1164